

Karakterisasi Sifat Optik Nanopartikel ZnO didoping Mn Menggunakan Metode Sol-Gel

Virrisya*, Astuti**

Laboratorium Fisika Material, Jurusan Fisika
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas
Kampus Unand Limau Manis, Padang, 25163 Indonesia
*ichavirrisya2@gmail.com, **astuti@fmipa.unand.ac.id

ABSTRAK

Karakterisasi sifat optik nanopartikel ZnO didoping Mn menggunakan metode sol-gel telah diteliti. Nanopartikel ZnO disintesis dengan variasi konsentrasi *doping* Mn sebesar 0%, 5%, 15%, 20%, dan 25%. Nanopartikel ZnO dikarakterisasi dengan *X-Ray diffraction* untuk diketahui struktur dan ukuran kristalnya. Struktur kristal nanopartikel ZnO yang didapatkan dari penelitian adalah *hexagonal wurtzite* dengan ukuran kristal untuk masing-masing variasi *doping* Mn berturut-turut yaitu 26,01 nm; 27,14 nm; 26,01 nm; 15,60 nm; dan 26,01 nm. *UV-Vis spectrometry* digunakan untuk karakterisasi celah pita energi dari nanopartikel ZnO. Nilai energi gap untuk masing-masing variasi konsentrasi *doping* Mn berturut-turut yaitu 3,03 eV; 2,71 eV; 2,56 eV; 2,5 eV dan 2,5 eV. Berdasarkan hasil penelitian, nilai energi gap nanopartikel ZnO semakin kecil dengan penambahan doping Mn. Karakterisasi sifat *photoluminescence* nanopartikel ZnO dilakukan dengan *spectrometry photoluminescence*, didapatkan 5 puncak emisi untuk seluruh variasi *doping* Mn yaitu dengan panjang gelombang, 349 nm, 361 nm, 395 nm, 423 nm dan 461 nm.

Kata kunci: nanopartikel, ZnO, *doping*, sol-gel.

ABSTRACT

Characterization of optical properties of Mn doped ZnO nanoparticles using sol-gel method have been investigated. Mn doped ZnO nanoparticles were synthesized with different concentration of Mn (0, 5, 15, 20, 25)%. The nanoparticles were characterized by X-Ray Diffraction for their structural and crystallite size. X-Ray diffraction data revealed the formation of hexagonal wurtzite phase for both undoped and Mn-doped nanoparticles, and the crystallite sizes were obtained for undoped and Mn-doped nanoparticles with different concentrations respectively are 26.01 nm and 27.14 nm; 26.01 nm; 15.60 nm and 26.01 nm respectively. UV-Vis spectrometry was used for the characterization of optical properties of nanoparticles. The optical band gap values for undoped and Mn-doped nanoparticles respectively are 3.03 eV; 2.71 eV; 2.56 eV; 2.5 eV and 2.5 eV. From the investigation, the value of optical band gap decrease with the increase of Mnconcretion. Characterization of photoluminescence property was investigated by using spectrometry photoluminescence. The data of spectrometry photoluminescence revealed that for both undoped and Mn-doped nanoparticles were obtained 5 emission peaks at wavelengths 349 nm, 361 nm, 395 nm, 423 nm and 461 nm.

Keywords: nanoparticles, ZnO, doping, sol-gel.

I. PENDAHULUAN

Nanomaterial adalah material yang memiliki ukuran kurang dari 100 nm dan berdimensi rendah (Abdullah dkk, 2008). Penelitian dibidang nanopartikel dapat menghasilkan sifat material yang unik, salah satunya adalah luminesensi. Luminesensi adalah perpendaran atau pemancaran cahaya dari suatu bahan yang diberi penyinaran. Aplikasi dari luminesensi sudah banyak dari berbagai bidang teknologi, salah satu contohnya dalam bidang optoelektronika, digunakan sebagai cahaya pada lampu LED, barcode dan lainnya. Sebagai semikonduktor dengan lebar celah pita energi besar, ZnO sangat potensial diaplikasi sebagai elektroda transparan dalam teknologi fotovoltaik, piranti *elektroluminisens*, dan material untuk piranti pemancar ultraviolet. Semikonduktor yang banyak dikembangkan sebagai nanomaterial luminesensi adalah Zink Oksida (ZnO).

ZnO adalah semikonduktor dengan lebar celah pita energi sebesar 3,37 eV dan energi ikat besar (60 MeV) yang bisa diharapkan emisi eksitasinya pada suhu ruangan, dengan nilai energi eksitasi rendah (Hasanpoor dkk, 2015). Sebagai semikonduktor dengan lebar celah pita energi besar, ZnO sangat potensial diaplikasi sebagai elektroda transparan dalam teknologi fotovoltaik, piranti elektroluminesens, dan material untuk piranti pemancar ultraviolet (Abdullah dan Khairurrijal, 2008). Namun partikel ZnO sendiri memiliki kekurangan.

Partikel ZnO dengan ukuran besar memiliki beberapa kelemahan diantaranya area permukaan per volume yang kecil dan celah pita energi yang kurang sesuai apabila diaplikasinya pada cahaya tampak (Jagadish dan Pearton, 2006). Jika Energy Gap (E_g) lebih besar dari energi terbesar cahaya tampak yaitu 3,1 eV maka tidak ada cahaya tampak yang diabsorpsi material. Kelemahan ini dapat diatasi dengan melakukan pendopingan, salah satu efek dari pendopingan adalah memperkecil celah pita energi. Celah pita energi yang kecil menyebabkan semakin mudahnya eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi (Ningsih, 2012).

Pada penelitian terdahulu telah dikembangkan material luminisens dari ZnO yang didoping litium, dengan menggunakan metode sol gel dan didapatkan celah pita energi yang semakin kecil (Ilham dan Astuti, 2016). Penelitian terdahulu juga sudah dilakukan sintesis nanopartikel ZnO didoping Mangan (Mn) dengan variasi konsentrasi material Mn sebesar 1%, 2%, 3%, 4%, 5% didapatkan hasil celah pita energi energinya 3,2 eV (Omri dkk, 2013). Nilai celah pita energi yang menurun akan berpengaruh terhadap sifat optik dan aplikasinya pada bidang optik akan semakin luas.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis nanopartikel ZnO didoping Mn dengan menggunakan metode sol-gel. Metode sol-gel merupakan salah satu metode yang paling sukses untuk mempersiapkan material oksida logam berukuran nanometer (Abdullah dan Khairurrijal, 2008). Keuntungan dari metode ini adalah memiliki tingkat stabilitas termal yang baik, stabilitas mekanik yang tinggi, dan daya tahan pelarut yang baik (Yuwono, 2011).

II. METODE

2.1 Persiapan Sampel

Sampel yang digunakan pada penelitian ini Zink asetat dihidrat ($Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$) (Merck, Jerman) sebanyak 2,21 g. Sodium Karbonat (Na_2CO_3) (Merck, Jerman) dengan berat 0,53 g disiapkan sebagai solusi presipitasinya. Air deionisasi sebanyak 50 mL sebagai pelarut sampel. Mangan Asetat Tetrahidrat ($Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$) (Merck, Jerman) dengan variasi konsentrasi sebanyak (0, 5, 15, 20, 25) % sebagai pendopingnya (Ton-That, 2012).

2.2 Sintesis Nanopartikel ZnO

Sintesis nanopartikel ZnO dilakukan dengan metode sol-gel. Material $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot H_2O$ yang belum didoping seberat 2,21 g dan material Na_2CO_3 seberat 0,53 g secara terpisah dicampurkan dengan air deionisasi sebanyak 50 ml. Larutan Na_2CO_3 setelah itu dicampurkan dengan larutan $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot H_2O$ untuk membentuk presipitasi berwarna putih. Larutan ini akan terbentuk sol. Presipitasi selanjutnya dipisahkan dari supernatan dengan menggunakan sentrifugasi dan kemudian dicuci dengan air deionisasi untuk menghilangkan reaksi yang tidak diinginkan, sampai kadar garam dari supernatan menjadi kurang dari 100 ppm. Presipitasi yang sudah dipisahkan dikeringkan dengan suhu ruangan dan kemudian diberi perlakuan panas pada temperatur 350°C selama 1 jam untuk memperoleh nanopartikel ZnO dengan wujud serbuk (*powder*).

Pada sintesis ZnO yang didoping dengan Mn, material Mn (CH_3CO_2)₂·4H₂O dengan variasi konsentrasi (0, 5, 15, 20, 25) % dicampurkan dengan ZnO yang sudah dilarutkan dengan air deionisasi sebanyak 50 mL dan ditambahkan dengan larutan Na_2CO_3 , diikuti dengan prosedur yang sama dengan sintesis ZnO yang belum didoping. Metode sintesis ini akan menghasilkan nanopartikel ZnO yang akan mengalami perubahan warna dari putih menjadi krem dengan meningkatnya konsentrasi Mn.

2.3 Karakterisasi Nanopartikel ZnO

XRD digunakan untuk menentukan ukuran dan struktur kristal. Instrumen yang digunakan pada karakterisasi ini adalah XRD *X'PERT Powder* PW 30/40. Sampel yang digunakan untuk analisis XRD berbentuk serbuk (*powder*). Fase serbuk dari ZnO diperoleh dengan cara mengeringkan gel ZnO menggunakan oven pada temperatur 350°C selama 1 jam.

Sampel yang sama juga dikarakterisasi *UV-VisSpectrometry* (SPECORD 210 PLUS - 223F1936C). Sampel yang digunakan untuk analisis *UV-VisSpectrometry* berbentuk bubuk

(*powder*). Sampel yang sudah dikarakterisasi dengan *UV VisSpectrometry* dilanjutkan dengan karakterisasi menggunakan *SpectrometryPhotoluminescence* (*Cary Eclipse MY14440002*), untuk karakterisasi sifat fotoluminensi dari nanopartikel ZnO.

2.4 Analisis Data

2.4.1 X-Ray Diffraction

Data output dari XRD disebut juga sebagai difraktogram dianalisis dengan membandingkan dengan pola difraksi standar yang terdapat pada data *International Center for Diffraction Database* (ICDD) dalam *Powder Diffraction File* (PDF), sedangkan untuk ukuran kristal ZnO didapatkan dari persamaan Scherrer (Persamaan 1):

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

D adalah ukuran kristal, k adalah nilai konstanta bahan, λ adalah panjang gelombang radiasi sinar-x, B adalah lebar paku garis difraksi pada saat intensitas setengah maksimum dan θ adalah sudut Bragg.

2.4.2 UV-VisSpectrometry

Nilai energi gap yang dihasilkan *UV-VisSpectrometry* ditentukan dengan menarik ekstrapolasi pada daerah nilai linier dari grafik hubungan $h\nu$ dan $(A h\nu)^2$ hingga memotong sumbu energi. Variabel A adalah nilai absorbansi. Variabel h merupakan konstanta Planck, ν adalah frekuensi dengan nilai:

$$\nu = c/\lambda \quad (2)$$

Berdasarkan grafik hubungan tersebut dapat ditarik garis yang bersinggungan dengan titik belok pada kurva, dan nilai $h\nu$ dari sumbu horizontal adalah nilai celah pita energinya. Untuk memperoleh nilai celah pita energi digunakan hubungan antara koefisien absorpsi (α) dan energi foton datang ($h\nu$), dapat ditulis sebagai:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

$h\nu$ adalah energi foton, A adalah nilai absorbansi dan E_g adalah lebar celah pita optik bahan semikonduktor.

2.4.3 Spectrometry Photoluminescence

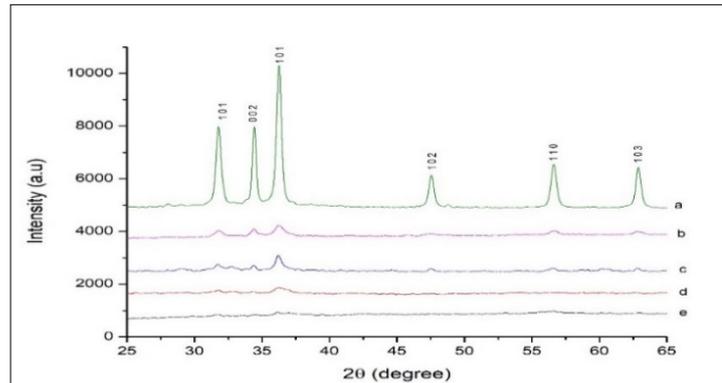
SpectrometryPhotoluminescence digunakan untuk mengetahui karakterisasi optik dan *photoluminescence* dari senyawa hasil sintesis. Sumber cahaya pada alat ini adalah foton. Pengukuran *photoluminescence* dilakukan pada suhu kamar.

III. HASIL DAN DISKUSI

3.1 Analisis Ukuran Kristal dan Struktur Kristal

3.1.1 Analisis Struktur Kristal

Pengujian *X-RayDiffraction* bertujuan untuk mengetahui kecenderungan yang terjadi pada kristanilitas nanopartikel ZnO yang didoping dengan Mn. Dengan variasi *doping* Mn sebesar 0%, 5%, 15%, 20% dan 25%. Hasil karakterisasi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1 Hasil Uji XRD pada sampel ZnO didoping Mn dengan variasi konsentrasi (a) 0%, (b) 5%, (c) 15%, (d) 20%, (e) 25%

Berdasarkan informasi dari grafik hasil karakterisasi *X-Ray Diffraction* pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa pada keseluruhan sampel memiliki 6 intensitas kristalit pada arah (101), (002), (101), (102), (110), (103). Pada Gambar 1 pola hasil XRD menunjukkan bahwa sampel memiliki struktur Kristal *hexagonal wurtzite*. Grafik juga menunjukkan tidak memiliki penambahan puncak seiring ditambahkan presentase *doping* Mn, ini menunjukkan bahwa semua sampel memiliki fasa single, dan struktur wurzite tidak berpengaruh terhadap penambahan *doping* Mn. Namun pada grafik terlihat bahwa seiring dengan penambahan konsentrasi *doping* Mn, puncak kristalit ZnO makin melebar. Menurut Mote, dkk (2013), penambahan *doping* Mn lebih dari 20% dapat membuat puncak kristalit dari ZnO menjadi melebar.

Panjang gelombang yang digunakan pada alat XRD yaitu sebesar 0,15406 nm, untuk sampel a puncak pertama berada pada sudut 2θ sebesar 31,73 menunjukkan adanya intensitas kristalit nanopartikel ZnO dengan arah (101). Pada puncak kedua didapatkan orientasi kristal (002) pada sudut 2θ sebesar 34,41. Orientasi kristal dengan intensitas terbesar untuk keseluruhan data grafik a adalah (101) pada sudut 2θ sebesar 36,22, sudut 2θ antara hasil sintesis dengan data ICDD. Orientasi kristal dengan intensitas terbesar untuk keseluruhan data grafik b,c,d dan e adalah (101), terdapat pada sudut 2θ berturut-turut sebesar 36,21; 36,22; 36,22; dan 36,10. Sudut 2θ antara hasil sintesis dengan data ICDD mendekati nilai yang ada pada data ICDD.

3.1.2 Analisis Ukuran Kristal

Ukuran diameter kristal dari ZnO yang telah didoping dengan Mn menggunakan variasi konsentrasi *doping* Mn diperoleh dengan menggunakan Persamaan 1. Ukuran kristal dari semua sampel diperoleh dengan menggunakan Persamaan 1 dan dapat dilihat pada Tabel 1.

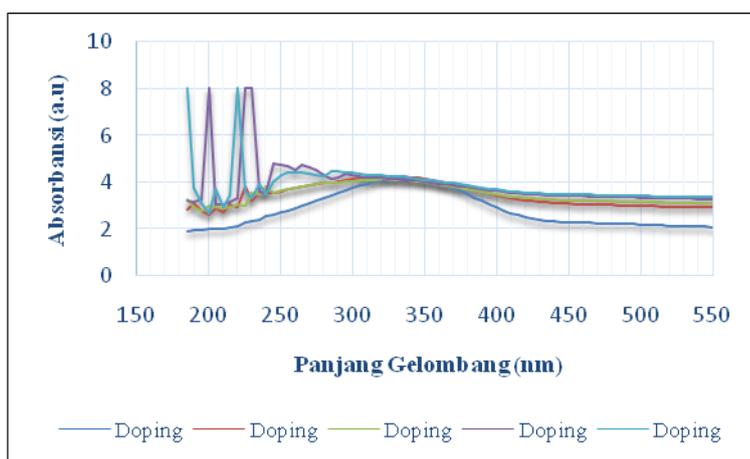
Tabel 1 Ukuran kristal dengan variasi konsentrasi *doping* Mn

Variasi doping (%)	unsur	<i>k</i>	λ (nm)	<i>B</i> (rad)	θ (derajat)	$\cos \theta$	<i>D</i> (nm)
0	ZnO	0,9	0,154	0,005355	18,1355	0,994929	26,01212
5	ZnO	0,9	0,154	0,005355	18,0971	0,953244	27,1496
15	ZnO	0,9	0,154	0,005355	18,0976	0,99495	26,01157
20	ZnO	0,9	0,154	0,008926	18,08375	0,994958	15,6058
25	ZnO	0,9	0,154	0,005355	18,06875	0,994966	26,01115

Berdasarkan Tabel 1, dapat dilihat bahwa ukuran kristal dari nanopartikel ZnO yang didoping 5% Mn, memiliki ukuran kristal paling besar dibandingkan dengan tanpa *doping* dan variasi konsentrasi *doping* lainnya. Pada variasi *doping* 5% Mn memiliki nilai ukuran kristal paling besar yaitu sebesar 27,149 nm sedangkan ukuran kristal terkecil pada variasi konsentrasi 20% Mn. Ukuran kristal dari nanopartikel juga menurun dengan dinaikkannya konsentrasi *doping* Mn. Hal ini menandakan tidak ada ion Mn yang terbentuk pada kristal nanopartikel ZnO (Mote dkk, 2013).

3.1.3 Analisis Nilai Celah Pita Energi

Karakterisasi nanopartikel selanjutnya menggunakan *UV-Vis Spectrometry* untuk menentukan nilai celah pita energi untuk semua variasi *doping*. Berdasarkan hasil dari karakterisasi, diperoleh nilai panjang gelombang (nm) terhadap absorbansi. Data spektrum transmisi yang didapatkan diolah menggunakan metode *Tauc Plot* agar dapat diperoleh nilai celah pita energi untuk semua sampel. Pada Gambar 2 merupakan Grafik gabungan dari hasil spektrum *UV-Vis Spectrometry* untuk masing-masing variasi *doping* yaitu 0%, 5%, 15%, 20% dan 25%.



Gambar 2 Hasil Karakterisasi dengan *UV-Vis Spectrometry*

Berdasarkan Gambar 2 terjadi pergeseran nilai puncak absorbansi sampel ke nilai panjang gelombang yang lebih kecil dalam rentang gelombang ultraviolet. Dengan bertambahnya presentase *doping* Mn, panjang gelombang ZnO bergeser ke panjang gelombang yang lebih kecil atau biasa disebut dengan panjang gelombang pergeseran biru (*blue-shifted*), dimana hal ini juga berdampak terhadap nilai celah pita optik nya (Tan dkk, 2014).

Tabel 2 Hubungan penambahan doping terhadap nilai energi gap ZnO

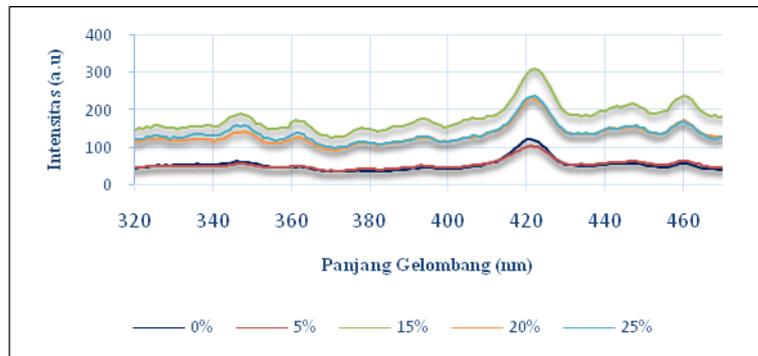
No.	Konsentrasi <i>Doping</i> Mn (%)	Nilai Energi Gap (eV)
1	0	3,03
2	5	2,71
3	15	2,56
4	20	2,5
5	25	2,5

Hubungan penambahan *doping* terhadap nilai energi gap dapat dilihat pada Tabel 2. Berdasarkan Tabel 2 diketahui bahwa penambahan *doping* Mn membuat nilai celah pita energi yang dihasilkan sampel semakin menurun. Hal ini disebabkan karena, pada skala nano dapat terjadi kenaikan tekanan yang menghasilkan gaya kuat terhadap bagian dalam dari kristalit ZnO, sehingga jarak antar kisi kristal dari nanopartikel ZnO semakin kecil (Omri dkk, 2013). Dikarenakan gaya internal yang ditimbulkan cukup kuat, hal ini berpengaruh terhadap celah pita energi nya. Elektron bertransisi dari pita valensi ke pita konduksi membutuhkan energi yang lebih kuat agar bisa bereksitasi.

3.1.4 Analisis *Spectrometry Photoluminescence*

Berdasarkan hasil karakterisasi fotoluminesensi diperoleh data panjang gelombang dan intensitas emisi *photoluminescence* dari sampel dengan variasi *doping* Mn yang kemudian dibuatkan plot. Hasil dari karakterisasi *photoluminescence* dapat dilihat pada Gambar 3. Berdasarkan Gambar 3 menunjukkan hasil spektrum *photoluminescence* pada eksitasi panjang gelombang 255 nm. Terdapat 5 puncak emisi dari keseluruhan sampel tanpa *doping* dan dengan penambahan *doping*. Emisi panjang gelombang ultraviolet pada 349 nm dan 361 nm, panjang

gelombang ungu pada 395 nm, panjang gelombang biru pada 423 nm dan panjang gelombang biru-hijau pada 461 nm. Berdasarkan grafik, intensitas *photoluminescence* terkuat pada panjang gelombang biru yaitu 423 nm.



Gambar 3 Kurva hubungan intensitas *photoluminescence* terhadap panjang gelombang

Jika dilihat dari Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin besar variasi *doping* Mn maka semakin besar pula intensitas emisi *photoluminescence*. Hal ini dapat terjadi karena semakin besar konsentrasi *doping* Mn yang diberikan, maka aktifator yang berada di dalam host akan semakin banyak, dan radiasi eksitasi yang diabsorpsi oleh aktifator akan semakin besar. Aktifator yang semakin besar mengakibatkan elektron yang naik ke keadaan tereksitasi semakin banyak, elektron yang kembali ke keadaan dasar akan menghasilkan pancaran luminesensi yang kuat. Pada penelitian dengan material luminesens ini, ZnO merupakan *host* dan *doping* merupakan aktifatornya, dimana pada penelitian ini digunakan Mn sebagai dopingnya.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian mengenai karakterisasi sifat optik nanopartikel ZnO didoping Mn menggunakan metode sol-gel, dapat ditarik kesimpulan bahwa diperoleh hasil ukuran kristal berturut-turut untuk variasi konsentrasi (0, 5, 15, 20, 25)% sebesar 26,012 nm; 27,14 nm; 26,011 nm; 15,60 nm; dan 26,011 nm. Kemudian untuk nilai energi gap berturut-urut adalah 3,03 eV; 2,71 eV; 2,56 eV; 2,5 eV; 2,5 eV. Pengaruh penambahan konsentrasi *doping* adalah semakin besar konsentrasi *doping* maka nilai energi gap semakin kecil. Berdasarkan karakterisasi *photoluminescence* didapatkan hasil, sampel nanopartikel ZnO didoping Mn memiliki 5 puncak emisi, dimana puncak dengan intensitas emisi yang paling kuat pada panjang gelombang 423 nm. Penambahan konsentrasi *doping* menghasilkan intensitas emisi *photoluminescence* yang semakin tinggi, khususnya pada panjang gelombang warna biru.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M., Khairurrijal, Review: "Karakterisasi Nanomaterial", *Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi*, **1**(2), 5-6 (2008).
- Abdullah, M., Virgus, Y., Nirmin, Khairurrijal, Review: "Sintesis Nanomaterial", *Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi*, **2**(1), 38-39 (2008).
- Hasanpoor, M., Aliofkhazraei, M., Delavari, H., "Microwave-assisted synthesis of zinc oxide nanoparticles", *Procedia Materials Science*, 320-321 (2015).
- Ilham, M., Astuti, "Pengaruh Doping Litium Terhadap Intensitas Luminisens Nanopartikel ZnO Menggunakan Metode Sol Gel", *Jurnal Fisika Unand*, **5**(3), (2016).
- Jagadish, C., Pearton, S., "Basic and Properties ZnO, Zinc Oxide Bulk, Thin Film and Nanostructures", 1-17 (Canberra, 2006).
- Mote, V.D., Dargad, J.S., Dole, B.N., "Effect of MnDoping Concentration on Structural, Morphological and Optical Studies of ZnO Nano-particle", *Nanoscience and Nanoengineering*, **1**(1), 116-122, (2013).
- Ningsih, T.S., "Sintesis dan Karakteristik Fotokatalis Ni²⁺-ZnO Berbasis Zeolit Alam", Skripsi S1, Fakultas Teknik Program Studi Teknik Metalurgi dan Material, Universitas Indonesia, (Depok, 2012).

- Omri, K., El Ghoul, J., Lemine, O.M., Bououdina, M., Zhang, B., El Mir, L., "Magnetic and Optical Properties of Manganese doped ZnO Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel technique", *Superlattices and Microstructures*, **60**, 139-147, (2013).
- Tan, L. T., Lai. C. W., Hamid. S. B. A., "Tunable Band Gap Energy of Mn-Doped ZnO Nanoparticles Using the Coprecipitation Technique", *Journals of Nanomaterial*, **2014**, (2014).
- Ton-That, C., "Correlation between the structural and optical properties of Mn-doped ZnO nanoparticles", *Journal of Alloys and Coumpounds*, **52**, 114-117, (2012).
- Yuwono, A. H., "Sel Surya Tersensitasi Zat Pewarna Berbasis Nanopartikel TiO₂ Hasil Proses Sol Gel Dan Perlakuan Pasca Hidrotermal", *Jurnal Material danEnergi Indonesia*, **01**, 127-140 (2011).